



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 195 10 852 A 1

51 Int. Cl.⁸:
H 01 L 21/3063
C 25 F 3/30

21 Aktenzeichen: 195 10 852.3
22 Anmeldetag: 17. 3. 95
43 Offenlegungstag: 21. 9. 95

DE 195 10 852 A 1

30 Innere Priorität: 32 33 31
17.03.94 DE 44 09 679.8

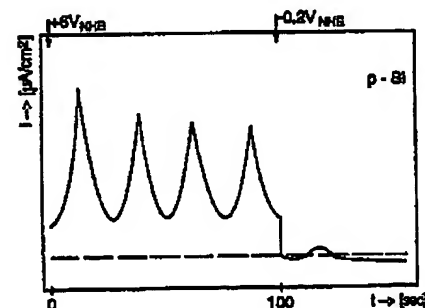
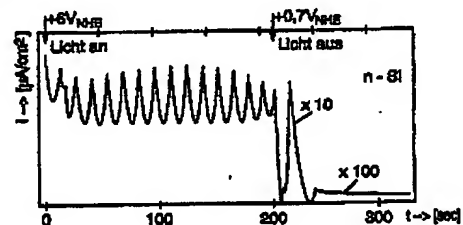
71 Anmelder:
Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH, 14109 Berlin, DE

74 Vertreter:
K. Wolff und Kollegen, 10117 Berlin

72 Erfinder:
Rappich, Jörg, Dipl.-Chem. Dr., 13587 Berlin, DE;
Jungblut, Helmut, Dipl.-Phys. Dr., 10987 Berlin, DE;
Aggour, Mohammed, Dr.rer.nat., Fes, MA;
Lewerenz, Hans-Joachim, Prof. Dipl.-Phys. Dr., 14109
Berlin, DE

54 Verfahren zum Behandeln von Oberflächen flacher Siliziumkörper

55 Halbleiterwafer, die zur Herstellung elektronischer Bauelemente eingesetzt werden sollen, müssen eine möglichst perfekte Oberfläche als Grundlage für nachfolgende Prozesse aufweisen.
In einer fluordhaltigen Elektrolytlösung wird bei angelegtem anodischen Potential ein elektrolytisches Glätten an flachen Si-Körpern aus n-Si unter Bestrahlung der zu behandelnden Oberfläche mit Licht, dessen Energie mindestens gleich der der Bandlücke ist, oder solchen aus p-Si in dunkler Umgebung durchgeführt und elektroanalytisch hinsichtlich des Auftretens einer periodischen Stromoszillation überwacht. Während der Dauer solcher Stromoszillationen findet die Glättung der Oberfläche statt. Die Behandlung umfaßt insbesondere anodisches Oxidieren und elektrochemisches Ätzen der Oberfläche, gegebenenfalls auch Elektropolieren und führt bei der unmittelbaren, während der Dauer des sich einstellenden transienten Dunkelstromes anschließenden Wasserstoffterminierung zu hoher, durch die Grenzflächenzustandsdichte charakterisierten elektronischen Qualität.



DE 195 10 852 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen
BUNDESDRUCKEREI 07. 95 608 038/680

8/28

Best Available Copy

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Behandeln von Oberflächen flacher Siliziumkörper, das ein elektroanalytisch überwachtes, elektrolytisches Glätten der zu behandelnden Oberfläche einschließt.

Die zur Herstellung von elektronischen Bauelementen eingesetzten Halbleiterwafer müssen eine möglichst perfekte Oberfläche aufweisen, an der nachfolgende Prozesse, z. B. epitaktisches Schichtenwachstum, ausgeführt werden sollen. Übliche Verfahren zum Polierätzen beruhen darauf, bei der Dickenverminderung der im allgemeinen scheibenförmigen Halbleiterkörper (Wafer) solche Materialspitzen abzutragen, die als Rauigkeit auf der gewünschten ebenen Flächenausbildung in Erscheinung treten und geringe Bindungsenergie im Kristallverband besitzen.

In der DE 40 33 355 A1 ist ein Verfahren zum elektrolytischen Ätzen von Siliziumkarbid angegeben, als dessen Ergebnis flache Halbleiterkörper ebene Oberflächen aufweisen, die zur Weiterverarbeitung zu elektronischen Bauelementen geeignet sind. Die Besonderheit beim Polierätzen von Siliziumkarbid liegt darin, daß dieses Material von Säuren und Laugen nicht angegriffen wird; deshalb ist eine alkalische Lösung als Elektrolyt vorzusehen. Wenn die Elektrolytlösung weniger Protonen als negative Hydroxid-Ionen enthält, ihr pH-Wert größer als 7 ist und in hoher, wenigstens in der Nähe der zu polierenden Oberfläche konstant gehaltener Konzentration vorliegt, sind völlig glatte und ebene Flächen ohne irgendeine Strukturierung erreichbar, die selbst im Rasterelektronenmikroskop mit hoher Auflösung keine Unebenheiten erkennen lassen. Über die Dauer und die erforderlichen Maßnahmen zur Überwachung und/oder Steuerung eines derartigen Polierätzprozesses sowie zu Maßeinheiten und Werten für die erzielte Oberflächenqualität enthält diese Vorveröffentlichung keine Angaben.

Der Stand der Technik, von dem bei der Erfindung ausgegangen wird, ist aus der DE 40 31 676 A1 bekannt. Die danach durchzuführende Behandlung der Oberfläche eines Siliziumkörpers findet im wesentlichen durch Ätzen in einer fluoridhaltigen Lösung in dunkler Umgebung statt. Von ausschlaggebender Bedeutung ist jedoch die Tatsache, daß ein eindeutig korrelierbarer Zusammenhang zwischen elektroanalytischen Methoden und z. B. optischen Untersuchungsmethoden für die Prüfung der Beschaffenheit von Halbleiteroberflächen besteht. Somit gestattet eine elektroanalytische, in-situ durchführbare Messung eine Überwachung der stattfindenden Behandlung.

Den ausgezeichneten, auf die vorstehend erwähnte Weise erzielbaren Ergebnissen bezüglich der Glättung und auch einer elektronischen Passivierung der Oberflächen von Si-Wafern ist jedoch gegenüberzustellen, daß die dort zugrundeliegende Technologie vielleicht nicht ohne weiteres aus sich heraus zu überzeugen vermag. In diesem Zusammenhang kann auch auf: "J. Electroanal. Chem." 351(1993)159—168 ("On the origin of photocurrent oscillation at Si-electrodes" von H.J. Lewerenz und M. Aggour) verwiesen werden. Dort wird der Einfluß der Molarität und des pH-Wertes der elektrolytischen Fluoridlösung auf die Oszillation des Photostromes behandelt, die bei der elektrochemischen Oberflächenbehandlung von n- und p-Si (100)-Flächen auftritt. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden sowohl die n- als auch die p-leitenden Kristalle an ein Potential von +6 V_{sce} gelegt und das n-Si mit einer Intensität von 70

mWcm⁻² bestrahlt.

Das technische Problem, mit dem sich die Erfindung befaßt, besteht darin, weitere Möglichkeiten für eine Si-Oberflächenbehandlung mit in aufeinanderfolgenden Stufen anzuwendenden elektrochemischen Prozessen aufzuzeigen, die mindestens gleichartige qualitative Ergebnisse bieten und die Behandlungsweise und ihre Kontrollierbarkeit weiter vereinfachen.

Bei einem Verfahren der eingangs genannten Art besteht die erfindungsgemäße Lösung darin, daß

a) eine Vorbehandlung des Siliziumkörpers vorgenommen wird und sodann

b1) das elektrolytische Glätten der zu behandelnden Oberfläche in einer fluoridhaltigen Elektrolytlösung im wesentlichen durch ein anodisches Oxidieren und ein sich daran anschließendes elektrochemisches Ätzen erfolgt,

b2) die elektroanalytische Überwachung des elektrolytischen Glättens entsprechend einer Strommessung — zwischen dem Siliziumkörper, der als Arbeitselektrode an anodischem Potential liegt und dessen zu behandelnde Oberfläche mit der Elektrolytlösung in Berührung steht, und einer in die Elektrolytlösung eingetauchten Gegenelektrode — hinsichtlich des Auftretens einer periodischen Oszillation des gemessenen Stromes

b3) während einer Dauer stattfindet, in der die Periodizität der Oszillation eindeutig zu registrieren ist.

Bezüglich der Stromoszillation haben experimentelle Untersuchungen gezeigt, daß ein Zusammenhang zwischen einem solchen Oszillationsverlauf und Änderungen der Oberflächenmorphologie besteht. Diese Untersuchungen wurden z. B. mit kombinierter in-situ Ellipsometrie, in-situ Infrarotspektroskopie, Abtast-Tunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy-STM) und ex-situ elektrochemischer Oberflächenanalyse durchgeführt. Wie auch andere, bei elektrochemischen Untersuchungen an einkristallinem Silizium/Elektrolytkontakt zu beobachtende, überraschende Effekte, z. B. Photostrommultiplikation, Auftreten eines Dunkelstromes in fluoridhaltigen Elektrolytlösungen nach und während des Abtragens von Oxid, zählt auch die Strom- bzw. die Photostromoszillation hierzu. Demgemäß besteht ein wesentliches Merkmal der Erfindung im — Umfang der prioritätsbegründenden Anmeldung — darin, daß das elektrolytische Glätten von n-Si unter Bestrahlung der zu behandelnden Oberfläche mit Licht, dessen Energie mindestens gleich der Bandlücke ist, herbeigeführt wird, und das elektroanalytische Überwachen unter Zuhilfenahme des gemessenen Photostromes erfolgt.

Für die Ursachen des Auftretens der Photostromoszillation liegen zwar Hypothesen vor, die Aufklärung ihrer physikalisch-chemischen Grundlagen bedarf jedoch noch weiterer Forschungsarbeit. Über den Stand dieser Forschungsarbeiten, insbesondere zur Änderung der Oberflächenmorphologie im Zusammenhang mit Photostromoszillationen und den zur Untersuchung von in dieser Weise und nach anderen Methoden behandelten Oberflächen eingesetzten Meßmethoden wurde von den Erfindern z. B. in der nach dem Prioritätszeitpunkt erschienenen Veröffentlichung "Journal of the Electrochemical Society" 141, (1994) L 99 bis L 102 ausführlich

berichtet.

Danach führen bei einer Behandlung von noch nicht umgestalteten Si(111)-H(1x1) Oberflächen sowohl chemische als elektrochemische Prozesse insbesondere hinsichtlich der Wasserstoffterminierung der Oberfläche zu vergleichbaren Ergebnissen. Ein elektrochemischer Prozeß bietet jedoch nicht nur die Möglichkeit, Strom oder Spannung als Parameter für die Überwachung des Prozesses zu verwenden, mit diesen Parametern lassen sich zudem auf einfache Weise im fernen Submonolagenbereich die herbeigeführten Veränderungen erfassen. Somit kommt der elektrochemischen Konditionierung sicherlich eine Vorzugsstellung für die Schaffung hervorragender Oberflächenbeschaffenheiten von Silizium zu.

Für die Oberflächenbeschaffenheit, insbesondere für die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche eines Si-Wafers, ist die Grenzflächenzustandsdichte (interface state density) D_{it} ein bedeutsames Kriterium. Üblicherweise liegen die Werte von D_{it} bei $1 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. In jüngerer Zeit — vgl. z. B. "J. Electrochem. Soc." 141(1994) 3595 bis 3599 ("Surface Electronic Properties of Electrolytically Hydrogen Terminated Si(111)" von H. Dittrich et al) — sind Werte von $D_{it}^{\text{midgap}} = 1,7 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ erreicht worden. Auch ein Elektropolieren von n-Si(111)-Oberflächen — vgl. J. Rappich et al: "Electrochemical and Electronic Passivation by Hydrogenation of n-Si(111)" anlässlich des "7th International Symposium on Passivity: Passivation of Metals and Semiconductors" TU Clausthal, DE 21.—26.08.1994 — führte zu interessanten Ergebnissen. Weitere, zur Veröffentlichung in nächster Zukunft vorgesehene Arbeiten auf diesen Gebieten befassen sich ebenfalls mit der Verbesserung der Grenzflächenzustandsdichte von n-Si mit (111)- sowie (100)-orientierten Oberflächen, so daß das nunmehr umfassendere technische Problem darin zu sehen ist, die erfindungsgemäße Behandlungsweise unabhängig von der Orientierung der Oberflächen wie auch unabhängig vom Leitungstyp (n- oder p-leitendes Si) durchführen zu können.

Demzufolge sieht die Erfindung nunmehr auch als Variante mit eigener erfinderischer Bedeutung als deren wesentliches Merkmal vor, das elektrolytische Glätten der zu behandelnden Oberfläche von p-Si in dunkler Umgebung herbeizuführen, wobei für das elektroanalytische Überwachen die gemessenen, aufgrund der angelegten Potentiale fließenden Ströme dienen. Auch hier führt der oszillierende Strom — wie der oszillierende Photostrom bei n-Si unter Belichtung der behandelten Oberfläche — zur Oberflächenglättung.

Bei n-Si werden die benötigten Ladungsträger (Löcher) durch die Belichtung erzeugt, bei p-Si sind diese Ladungsträger ohnehin infolge der Dotierung des Materials vorhanden. Überraschend ist jedoch, daß auch bei p-Si ein Dunkelstromtransient beobachtbar ist und damit die Wasserstoffterminierung, die während der Dauer des Dunkelstromtransienten stattfindet, elektroanalytisch überwacht werden kann. Bezüglich des Leitungstyps bestehen somit keine grundsätzlichen Unterschiede bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlung. Hinsichtlich der erzielbaren Grenzflächenzustandsdichte ist die Orientierung der Kristallflächen ebenfalls ohne signifikante Bedeutung. Die (111)-Orientierung ist zwar die thermodynamisch stabilere im Vergleich zu anderen Orientierungen, z. B. der (100)-Orientierung. Gegenüber anderen bekannten Oberflächenbehandlungen liegen die nach der erfindungsgemäßen technischen Lehre erreichbaren

D_{it} -Werte deutlich besser, so daß insoweit eventuelle auf die Orientierung der behandelten Kristallflächen zurückzuführende Unterschiede geringer sind.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung betreffen die im wesentlichen einzuhaltenden Bereiche der Verfahrensparameter bzw. deren genauer innerhalb dieser Bereiche festlegbare Werte. Weiterhin lassen vorteilhaft sowohl eine serielle als auch eine parallele Behandlung mehrerer Wafer einer Charge durchführen, wobei jeweils nur an einem Referenz-Exemplar in-situ oder vorab eine Messung der Oberflächenbeschaffenheit z. B. mittels optischer Methoden durchgeführt zu werden braucht. Schließlich können sich an das Oberflächenglätten weitere Prozeßstufen anschließen, insbesondere solche zur weiteren Konditionierung der Waferoberflächen, bevor auf diesen z. B. ein epitaktisches Schichtenwachstum, lithographische Prozesse oder dgl. stattfinden, für die mit der Erfindung und ihren Ausführungsformen optimale Voraussetzungen geschaffen werden. Von besonderer Bedeutung ist dabei, daß die Glättungsbehandlung nach der erfindungsgemäßen Lehre zu einer besonders günstigen Verteilung der Grenzflächenzustände führt, die die elektronische Qualität charakterisiert. In besonders vorteilhafter Weise wird die für das elektrolytische Glätten eingesetzte Elektrolytflüssigkeit durch Spülen mit Inertgas von Sauerstoff befreit. Beispielsweise kann sowohl in einem Vorratsbehälter als auch im Behandlungsraum Stickstoff die Behandlungsflüssigkeit in Bewegung halten und dabei Sauerstoffbläschen an die Oberfläche befördern. Auf diese Weise werden die D_{it} -Werte zusätzlich verbessert.

Hierzu wird sowohl auf die Angaben in den jeweiligen Unteransprüchen verwiesen als auch nachfolgend in der Beschreibung zu den schematischen Darstellungen in der Zeichnung eingehender auf Einzelheiten eingegangen. Es zeigen schematisch:

Fig. 1 den Aufbau einer Behandlungseinrichtung für elektrolytisches Glätten von Siliziumoberflächen;

Fig. 2 den Aufbau eines Behälters, in dem gleichzeitig eine größere Anzahl von Si-Wafern behandelt werden kann

Fig. 3 eine Konzeption für eine Anlage, in der mehrere Behandlungseinrichtungen gemäß Fig. 1 oder 2 als Folge einer Führungseinrichtung arbeiten;

Fig. 4 und Fig. 5 Schaubilder für den zeitlichen Verlauf des oszillierenden Stromes, der während des elektrolytischen Oberflächenglättens auftritt, und des nachfolgenden Dunkelstromtransienten;

Fig. 6 in einem Schaubild den zeitlichen Verlauf eines Rauheitsparameters und

Fig. 7 ein Schaubild der Atomstruktur einer Si(111)-Oberfläche mit einer Stufe.

Der in Fig. 1 gezeigte Aufbau einer Behandlungseinrichtung geht im wesentlichen von einer Anordnung aus, wie sie in Fig. 5 der DE 40 31 676 A1 dargestellt ist.

Bei Ausführungsformen der Erfindung weist eine derartige Einrichtung einen Behälter 2 auf, dessen Boden mit einer Platte, dem flachen Siliziumkörper 1, dicht verschließbar ist. Die zu behandelnde Oberfläche des Siliziumkörpers 1 liegt im Innenraum des Behälters 2 und steht direkt mit dem Elektrolyten 7 in Kontakt. Die Rückseite des Siliziumkörpers 1 ist elektrisch gut leitend mit einer Kontaktfahne 3 verbunden. Eine ringförmig ausgebildete Gegenelektrode 4 ist an der Wandung des Behälters 2 in der Nähe der Deckelfläche angebracht. Mindestens diese Deckelfläche des Behälters 2 ist transparent, z. B. als Fenster 5 ausgebildet. Aus einer darüber

befindlichen Lichtquelle 6 läßt sich die zu behandelnde Oberfläche des aus n-leitendem Material bestehenden Siliziumkörpers 1 bestrahlen.

Der Elektrolyt 7 gelangt in der gewünschten Zusammensetzung aus einem Reservoir 11 über ein Zulaufrohr 8 in den Behälter 2 und kann von dort über ein Ablaufrohr 9 entfernt werden. Für nachfolgende Spülgänge ist ein Wasserreservoir 10 vorgesehen. Über Ventile 12 gelangen die Flüssigkeiten aus den Reservoirs 10/11 über das Zulaufrohr 8 in den Behälter 2.

Der Siliziumkörper 1, die Gegenelektrode 4 und eine in den Elektrolyten 7 eingetauchte Referenzelektrode 15 sind an einen Potentiostaten/Galvanostaten angeschlossen, von dem symbolhaft ein Spannungsmeßgerät 14 und ein Strommeßgerät 13 dargestellt sind.

Ein in Fig. 2 — im Querschnitt und ausschnittsweise — dargestellter Behälter 27 kann gleichzeitig eine größere Anzahl von Siliziumkörpern 1 (Wafer) zur Oberflächenbehandlung aufnehmen. Die Behandlungs- und Spülflüssigkeiten gelangen durch ein Zulaufrohr 18 in eine Wanne 28 und fließen von dort durch ein Ablaufrohr 19 wieder aus. Am Boden der Wanne 28 sind die einzelnen Siliziumkörper 1 in Öffnungen einzulegen, deren Randbereiche mit einer elektrisch isolierenden Doppelringdichtung, d. h. jeweils einem äußeren Dichtungsring 20 und einem inneren Dichtungsring 21 versehen sind. Ein Ringraum 22 zwischen diesen beiden Dichtungsringen 20, 21 ist an Unterdruck angeschlossen, so daß eventuell vom äußeren Dichtungsring 20 nicht zurückgehaltene Flüssigkeiten abgesaugt werden.

Die Siliziumkörper 1 decken einen gegebenenfalls auch unter Unterdruck zu setzenden Kontaktfederraum 26 ab. An jedem Siliziumkörper 1 wird das für die elektrolytische Behandlung benötigte elektrische Potential über eine Kontaktfeder 25 gelegt, die mit einem von außen her zugänglichen Anschluß 24 verbunden ist. Die Siliziumkörper 1 brauchen also nicht mit einer fest angebrachten Kontaktfahne oder dergleichen versehen zu werden.

Der Unterdruck im Kontaktfederraum 26 und die Federkraft der Kontaktfeder 25 sind so aufeinander abzustimmen, daß einerseits die elektrische Kontaktgabe gewährleistet ist und andererseits die Siliziumkörper 1 nicht angehoben werden.

Weitere, in Fig. 2 nicht dargestellte Einzelheiten, z. B. eine Gegenelektrode, eine Referenzelektrode, ein transparenter Deckel für die Wanne 28, und eine darüber befindliche Lichtquelle sowie Gerätschaften eines Potentiostaten/Galvanostaten sind bei Bedarf entsprechend der in Fig. 1 gezeigten Einrichtung vorzusehen. Für das Glätten von p-leitenden Siliziumkörpern 1 ist die Lichtquelle nicht erforderlich und ein transparenter Deckel gegebenenfalls gegen von außen eindringendes Umgebungslicht abzuschatten.

Die Fig. 3 zeigt eine Anordnung, in der eine Einrichtung zur elektrolytischen, elektroanalytisch überwachten bzw. gesteuerten Oberflächenbehandlung von Si-Körpern 1 und Meßgerätschaften 16 und einer Steuereinrichtung 17 versehen ist, mit deren Hilfe korrelierende Verfahrensparameter bestimmt werden, von denen die elektrochemischen Einstellwerte zur Steuerung des Verfahrensablaufs in Folgeeinrichtungen — Behälter 2S₁, 2S₂, ..., 2S_k — dienen. Dort werden mehrere oder alle Exemplare einer Wafercharge gemäß solcher Maßnahmen behandelt, die von einer Führungseinrichtung — Behälter 2_m — vorgegeben werden.

Aus den in Fig. 4 und 5 dargestellten Schaubildern ist zum Verlauf der gemäß der erfindungsgemäßen techni-

schen Lehre durchgeführten Oberflächenglättungen zu erkennen, daß — gemäß Fig. 4 — beim Beginn der Bestrahlung von n-Si ein Photostrom fließt, der oszilliert. Nach 15 Oszillationen wurde die Lichtquelle 6 ausgeschaltet. Ein analoges Verhalten zeigt Fig. 5 für den bei der Oberflächenglättung von p-Si bei Anlegen eines anodischen Potentials fließenden Strom. Nach einigen Oszillationen, hier fünf Peaks, wird das Potential abgesenkt. Sodann war ein aus der — vorstehend schon erwähnten — DE 40 31 676 A1 bekannte Dunkelstromtransient, auch bei p-Si, zu beobachten, dem ein weiterer Stromabfall folgte.

Während dieses Behandlungsprozesses in-situ bzw. danach durchgeführte Messungen der Änderungen der Oberflächenmorphologie mit optischen Methoden zeigten, daß Materialspitzen und -stufen von der Si-Oberfläche abgetragen wurden, solange der Strom oszillierte. Die derart geglättete Oberfläche war, als der geringe Dunkelstrom floß, mit Wasserstoff abgeschlossen. Die Glättung erfolgte in sauren Fluoridlösungen und wurde an n-Si mittels FTIR (fourier transform infrared)-Spektroskopie mit ATR (attenuated total reflection) in-situ sowie durch STM (scanning tunneling microscopy) in Luft untersucht. Der Rauigkeitsparameter R_a — vgl. DIN 4762 — aus der STM-Untersuchung zeigt eine Verringerung von 40 Å ± 8 Å (4 nm ± 0,8 nm) auf 7 Å ± 1 Å (0,7 nm ± 0,1 nm) auf einer 7 cm² großen Fläche (s.a. Fig. 6 und dazu gehörige Beschreibung weiter unten).

Die Elektrolytlösungen 7 wurden aus p.a.-reinen Reagenzien und dreifach destilliertem Wasser bereitet und wiesen die nachstehend angegebenen Zusammensetzungen/pH-Werte/Temperaturen auf

- 0,1 M NH₄F; pH = 4,0, eingestellt mit H₂SO₄; 22°C ± 1°C für die STM-Untersuchung
- 0,1 M NaF; pH = 4,0, eingestellt mit HF; 22°C ± 1°C für das FTIR-Experiment.

Für die elektrochemischen Messungen wurden eingesetzt:

- Platin-Gegenelektrode 4;
- gesättigte Kalomelektrode bzw. 0,1 Mol KCl/AgCl/Ag-Referenzelektrode 15.

Zur Einstellung des Potentials diente ein Potentiostat-Galvanostat (Fa. Heka, Modell 128).

Die Bestrahlung der bei n-Si zu glättenden Oberfläche mit weißem Licht erfolgte mit 70 mW/cm² bei der STM-Untersuchung und 20 mW/cm² beim FTIR-Experiment.

Bei einem Potential von + 2,8 V_{NHE} (normal hydrogen electrode) trat keine Photostromoszillation auf jedoch bei + 6 V_{NHE}. Aufgrund ellipsometrischer Untersuchungen zeigte sich, daß im Bereich dieser Potential-einstellung eine optimale Oberflächenglättung erzielt wird.

Ein abschließender Ätzschritt in dunkler Umgebung bei einem Potential von + 0,78 V_{NHE} führt zu einer Wasserstoffterminierung der geglätteten Oberfläche (ca. 80% bis 90%, inzwischen 95% einer SiH-Monoschicht bei z. B. n-Si(111)).

Während der einzelnen Strom- bzw. Photostromoszillationen wird die Oberfläche nach und nach immer glatter, bis nach Erreichen des gewünschten Glättungseffekts das angelegte Potential abgesenkt bzw. auch die Lichtquelle 6 abgeschaltet und damit der Glättungsprozeß durch anodisches Oxidieren beendet werden kann.

Die Dauer, während der die Strom- bzw. Photostromoszillation auftritt, läßt sich mit einer veränderten Elektrolytzusammensetzung verkürzen. Derartige Optimierungen sind jedoch ins Verhältnis zum Zeitaufwand für die gesamten Konditionierungsmaßnahmen von Wafern, einschließlich Rüstzeiten und dgl. für die durchzuführenden Behandlungen zu setzen und leisten dann womöglich nur geringfügige Beiträge zur Wirtschaftlichkeit.

Die Fig. 6 läßt aus dem Verlauf des Rauigkeitsparameters R_a (dim: Å; 1 Å = 0,1 nm) über der Zeit (dim: Minuten) erkennen, daß schon in weniger als einer Stunde eine erheblich geglättete Oberfläche entsteht. Im Hinblick darauf, daß bei der Aufnahme dieses Verlaufs größerer Wert auf die Feststellung der erzielten Oberflächengüte als auf den Zeitaufwand gelegt wurde, der für die Behandlungsdauer benötigt wird, geben die zu entnehmenden Zeiträume eine in der Praxis leicht zu unterschreitende Obergrenze an.

Anhand der in Fig. 7 dargestellten Atomstruktur ist zu erkennen, daß die Rauigkeit zu glättender Oberflächen insbesondere auf Stufen des (111)-orientierten Siliziums zurückzuführen ist, die — je nach Orientierung der Stufen — eine oder zwei offene Bindungen aufweisen. Dort kann Material leichter abgetragen werden als an Stellen mit geschlossenen Bindungen, d. h., nach der Lehre der Erfindung findet die Glättung von Si-Oberflächen vorwiegend durch Einebnung von Stufen statt.

Die technische Lehre der Erfindung und ihrer Ausführungsformen ermöglicht also, auf einfach durchführbare und beherrschbare Weise die Oberflächen von Si-Wafern mit hervorragender elektronischer Qualität bereitzustellen. Voraussetzung hierfür ist eine auf möglichst geringe Rauigkeit geglättete Oberfläche. Für die als Qualitätsmaßstab charakteristische Grenzflächenzustandsdichte erreichte bzw. erreichbare Werte D_{it} (dim: $eV^{-1}cm^{-2}$) zeigen zumindest in der Tendenz Verbesserungen um ein bis zwei Größenordnungen gegenüber den mit bislang üblichen Oberflächenbehandlungsmethoden erreichbaren Werten.

Vorbehandlungen der Si-Wafer, die je nach Anlieferungszustand erforderlich sind, beschränken sich z. B. auf chemisches Ätzen oder müssen noch vorhergehende mechanische Vorreinigungsprozesse oder dergleichen einschließen. Alle sodann durchzuführenden Prozessschritte sind elektrochemischer Art, finden bei Raumtemperatur statt, erfordern keinen Transport der Wafer zwischen diesen Prozessschritten und sind bereits nach wenigen Minuten abgeschlossen. Die dabei eingesetzten, verdünnten Fluoridlösungen — NH_4F — können je nach Bedarf z. B. für elektrochemisches Ätzen, Elektropolieren und hauptsächlich für das elektrolytische Glätten und die unmittelbar darauf folgende Wasserstoffterminierung bezüglich Molarität und/oder des pH-Wertes eingestellt werden und sind technisch gut handhabbar.

Der elektrische Kontakt für das zur elektrolytischen Behandlung an die Si-Wafer anzulegende Potential läßt sich über Kontaktfedern herbeiführen, die an die Rückseiten der Wafer angepreßt werden. Damit wird sowohl Aufwand als auch die Gefahr von Beschädigungen vermieden, die mit dem Anbringen und dem Entfernen eines am Wafer fest haftenden Kontakts verbunden sind.

Im allgemeinen reicht für die erfindungsgemäße Oberflächenbehandlung von Si-Körpern ein einmaliger Durchlauf der Behandlungsstufen "elektrolytisches Glätten/Wasserstoffterminierung" aus. Auf jeden Fall ist diese Stufe bei einer Oberflächenbehandlung die wesentliche und deshalb zum Ende der Behandlung zu

durchlaufen, an die sich sodann allgemeine und/oder zur Vorbereitung von Behandlungen zu anderen Zwecken dienende Prozesse anschließen können. Ein Elektropolieren anstelle des elektrolytischen Glättens durch Stromoszillation ist nicht zu empfehlen, kann jedoch diesen für die Erfindung und deren Ausführungsformen wesentlichen Prozessschritt z. B. bei besonders hoher Rauigkeit eines Si-Wafers im Anlieferungszustand oder nach mechanischer Vorreinigung begünstigen.

Das elektrolytische Glätten der Oberflächen von p-Si in dunkler Umgebung erfordert keine absolute Dunkelheit. Schwaches Umgebungslicht kann zugelassen werden, ansonsten reicht es aus, den Behandlungsbehälter gegen Lichteinfall abzuschatten.

Zur Dauer der für die Erfindung und ihre Ausführungsformen wesentlichen elektrochemischen Behandlungsstufen konnten bislang als Mindestdauer für das elektrolytische Glätten durch Stromoszillation 1 Minute und für die sich anschließende Wasserstoffterminierung etwa 2 bis 3 Minuten ermittelt werden. Längere Behandlungszeiten ergaben keine signifikanten Veränderungen der Ergebnisse. Das bedeutet, daß ein relativ breites Zeitfenster zwischen minimaler und maximaler Behandlungsdauer zur Verfügung steht und optimale, in weiten Bereichen einstellbare Parameter wählbar sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Behandeln von Oberflächen flacher Siliziumkörper, das ein elektroanalytisch überwachtes, elektrolytisches Glätten der zu behandelnden Oberfläche einschließt, dadurch gekennzeichnet, daß

a) eine Vorbehandlung des Siliziumkörpers vorgenommen wird und sodann

b1) das elektrolytische Glätten der zu behandelnden Oberfläche in einer fluoridhaltigen Elektrolytlösung im wesentlichen durch ein anodisches Oxidieren und ein sich daran anschließendes elektrochemisches Ätzen erfolgt,

und

b2) die elektroanalytische Überwachung des elektrolytischen Glättens entsprechend einer Strommessung — zwischen dem Siliziumkörper, der als Arbeitselektrode an anodischem Potential liegt und dessen zu behandelnde Oberfläche mit der Elektrolytlösung in Berührung steht, und einer in die Elektrolytlösung eingetauchten Gegenelektrode — hinsichtlich des Auftretens einer periodischen Oszillation des gemessenen Stromes

b3) während einer Dauer stattfindet, in der die Periodizität der Oszillation eindeutig zu registrieren ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrolytische Glätten von n-Si unter Bestrahlung der zu behandelnden Oberfläche mit Licht, dessen Energie mindestens gleich der Energie der Bandlücke ist, herbeigeführt wird, und das elektroanalytische Überwachen unter Zuhilfenahme des gemessenen Photostromes erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß

— die Arbeitselektrode während des anodischen Oxidierens auf ein festes anodisches Potential größer 1 V gegen Normalwasserstoff eingestellt wird,

— als Elektrolyt eine saure Fluoridlösung zum

Einsatz kommt;

— die Flächenleistungsdichte des Lichts mindestens 10 mW/cm^2 beträgt und sich dabei

— für die eindeutige Periodizität der Photostromoszillation eine Dauer zwischen 10 Minuten und 60 Minuten, je nach Ausgangsrauigkeit der zu behandelnden Oberfläche, ergibt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrolytische Glätten der zu behandelnden Oberfläche von p-Si in dunkler Umgebung herbeigeführt wird, und für das elektroanalytische Überwachen die gemessenen, aufgrund der angelegten Potentiale fließenden Ströme dient.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß

— die Arbeitselektrode während des anodischen Oxidierens auf ein festes anodisches Potential größer 1 V gegen Normalwasserstoff eingestellt wird,

— als Elektrolytlösung eine saure Fluoridlösung zum Einsatz kommt; und sich dabei

— für die eindeutige Periodizität der Stromoszillation eine Mindestdauer von 1 Minute, je nach Ausgangsrauigkeit der zu behandelnden Oberfläche, ergibt.

6. Verfahren nach Anspruch 3 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß

— das Potential der Arbeitselektrode auf 6 V $\pm 10\%$ gegen Normalwasserstoff eingestellt wird

und

— der Elektrolyt eine 0,1 M Fluoridlösung mit einem pH-Wert von 4,0 ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der Behandlungsstufe des elektrochemischen Ätzens nach der anodischen Oxidation die Wasserstoffterminierung der geglätteten Oberfläche während einer Zeitdauer stattfindet, in der ein Dunkelstromtransient registrierbar ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Parameterwerte für das elektrolytische Glätten und das elektroanalytische Überwachen an einem Referenz-Exemplar einer Charge von Wafern mittels einer korrelierenden, in-situ durchgeführten optischen Messung der Oberflächenbeschaffenheit bestimmt und die übrigen Exemplare der Charge allein aufgrund der am Referenz-Exemplar bestimmten, korrelierenden Parameterwerte behandelt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung des Referenz-Exemplars als Führungsbehandlung für die gleichzeitige Behandlung weiterer Exemplare derselben Charge durchgeführt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß an das elektrolytische Glätten von Oberflächen flacher Siliziumkörper als weitere Prozeßstufen

— Trennen der Siliziumkörper von der Elektrolytlösung

und

— Nachbehandeln der Siliziumkörper mit flüssigen und/oder gasförmigen Stoffen anschließen.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die für das elektroly-

tische Glätten eingesetzte Elektrolytflüssigkeit durch Spülen mit Inertgas von Sauerstoff befreit wird.

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

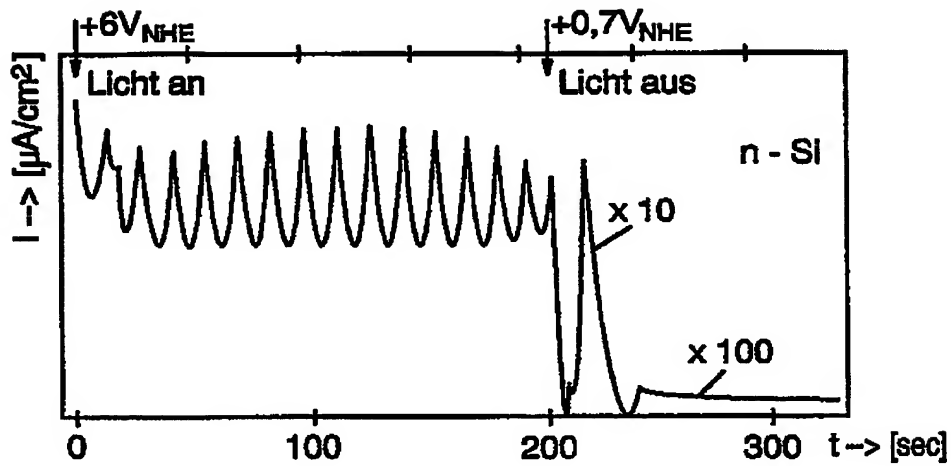


Fig.4 *

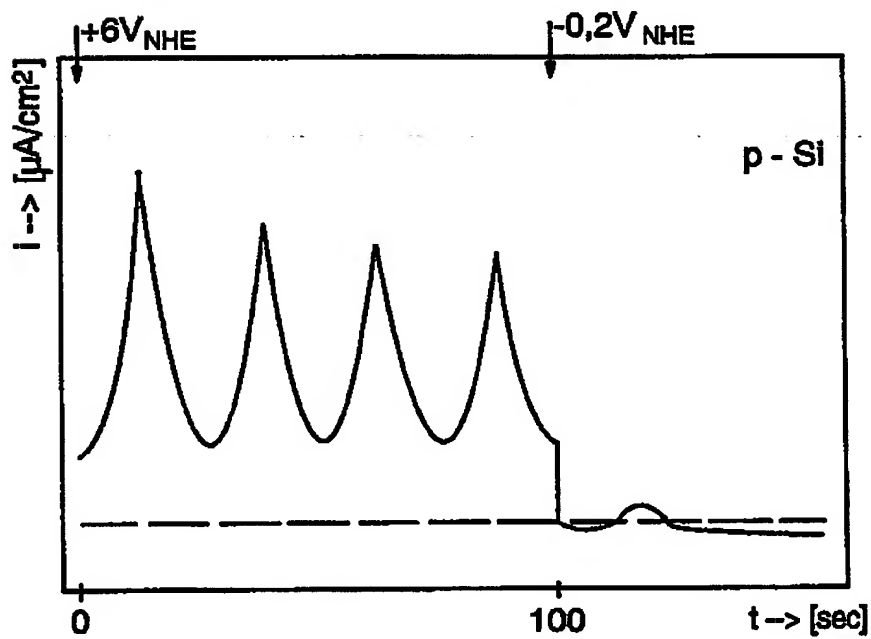


Fig.5 *

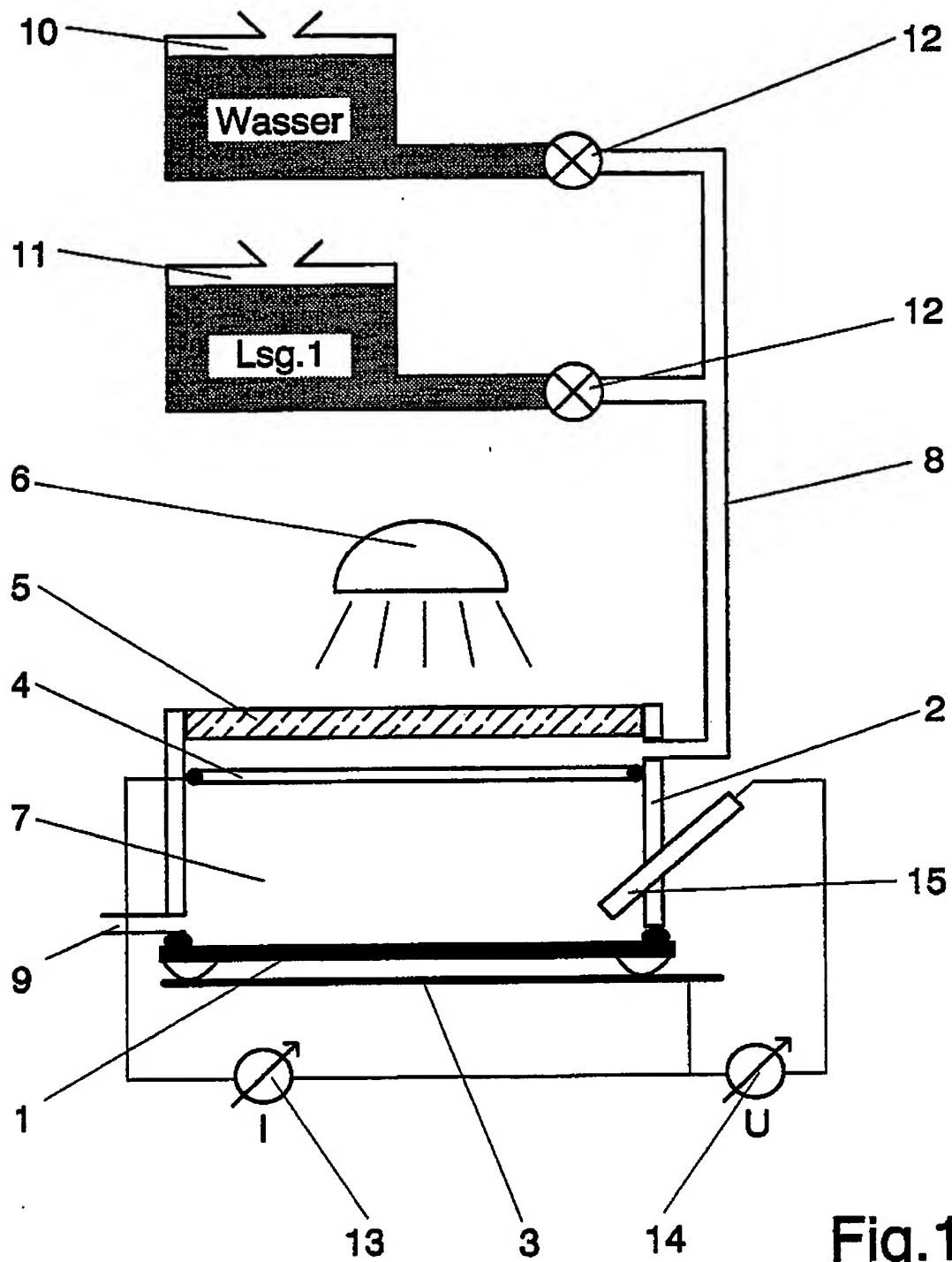


Fig. 1

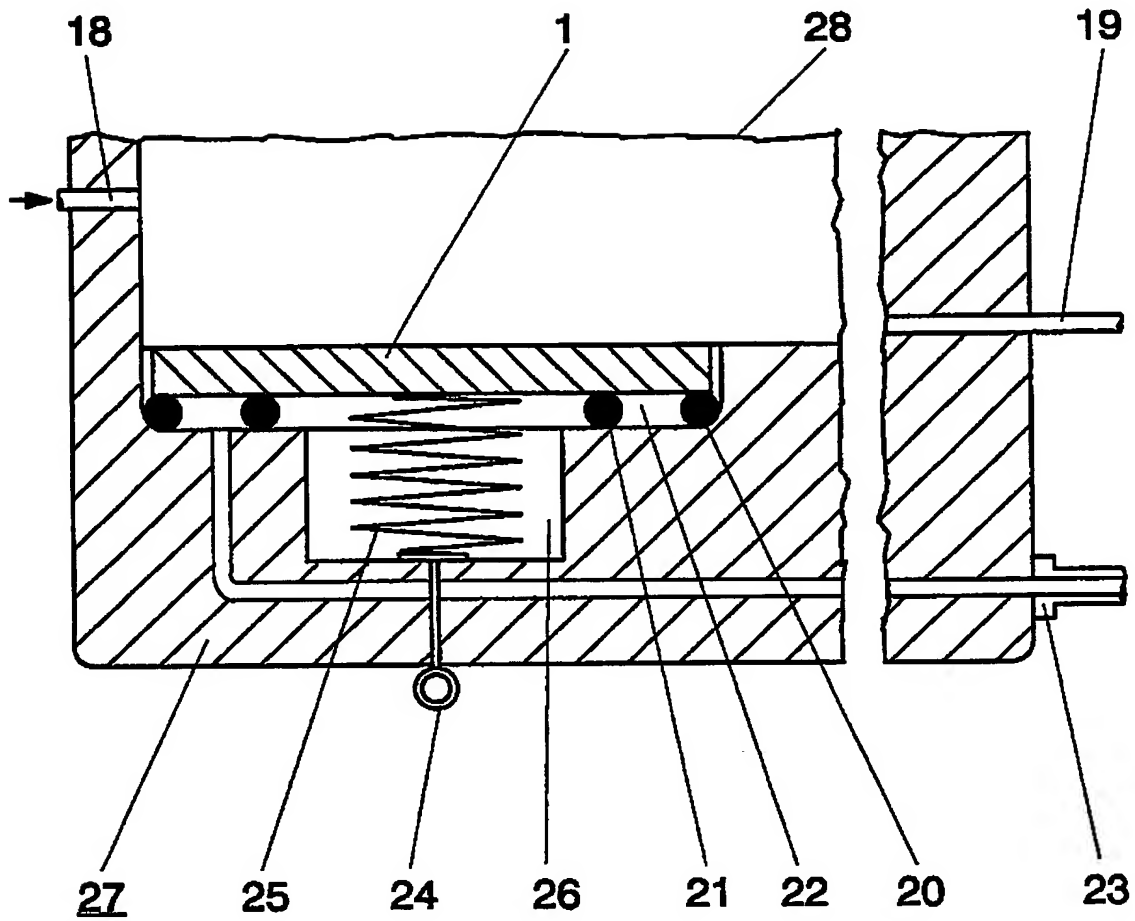


Fig.2

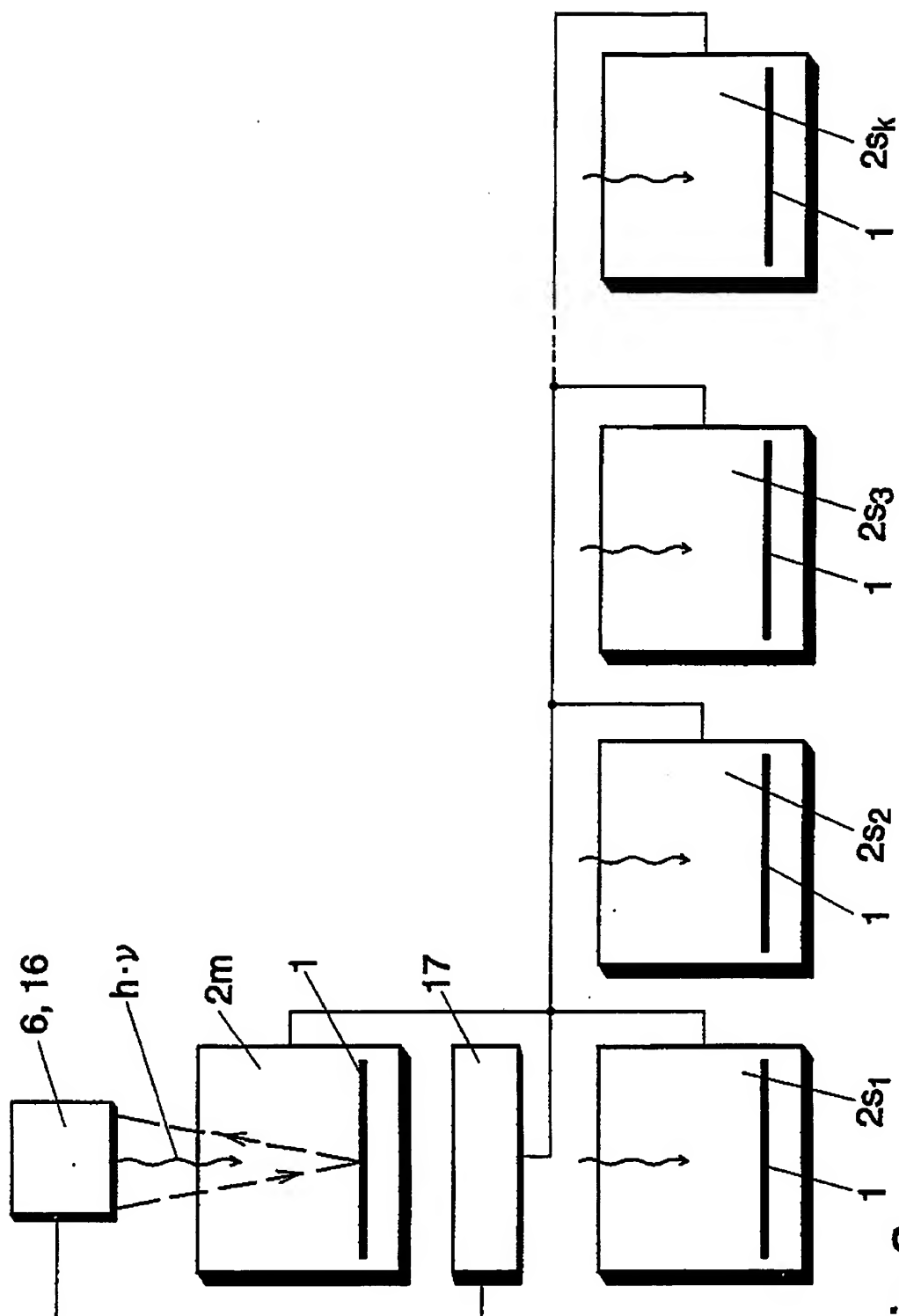


Fig.3

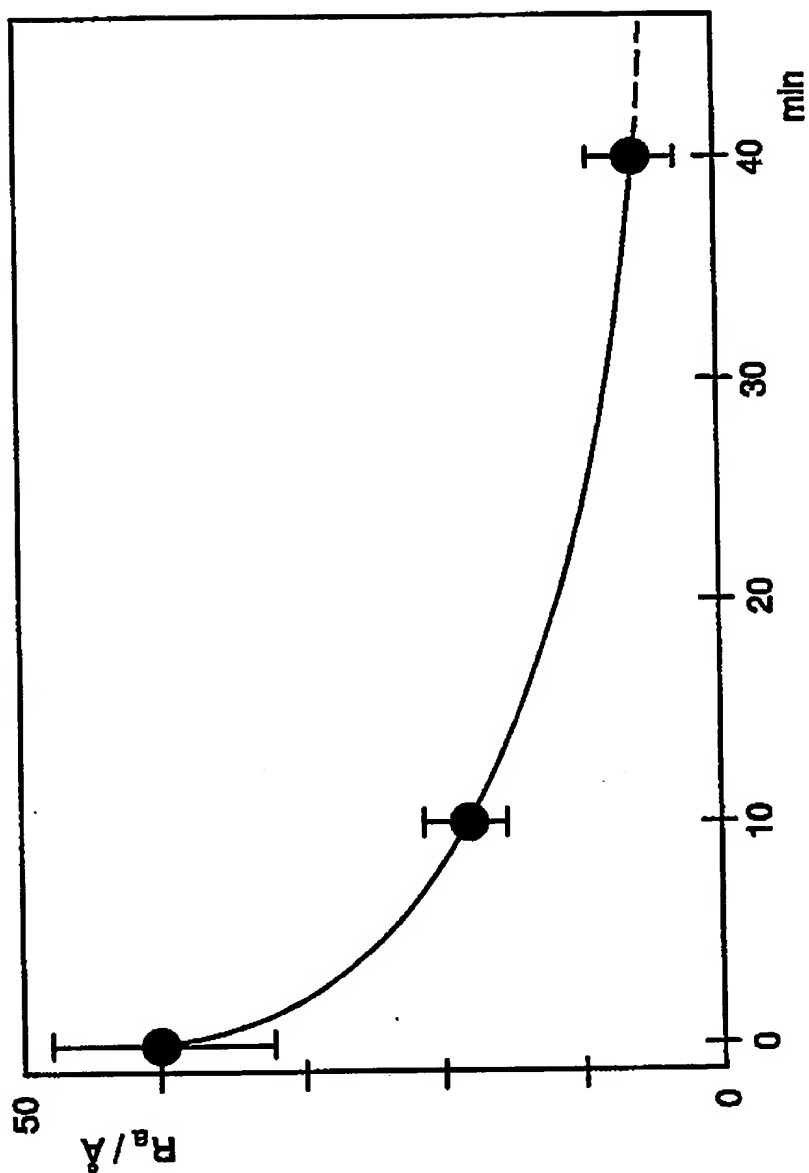
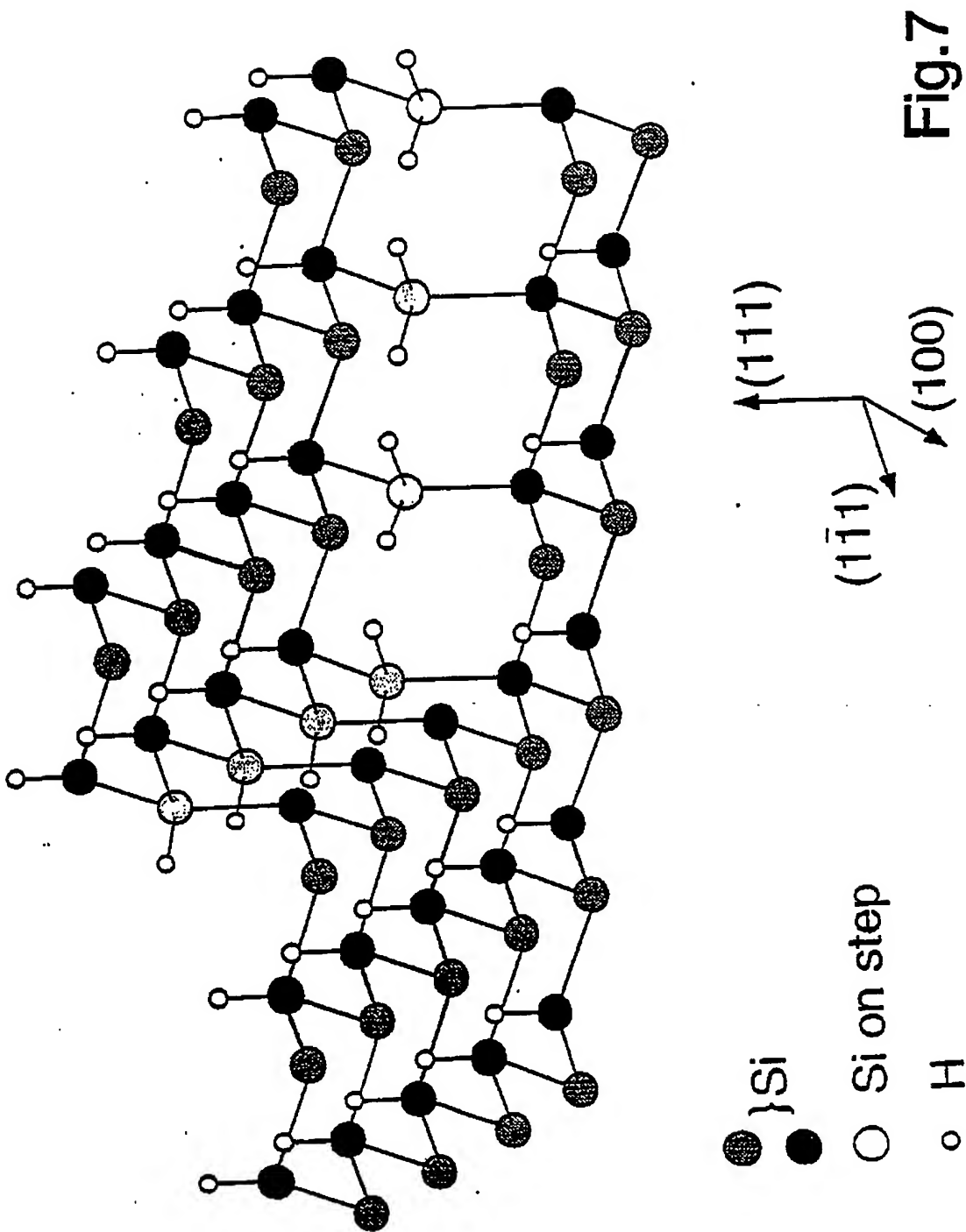


Fig.6



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.